

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 810 294 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C22C 38/18, C22C 38/00

(21) Anmeldenummer: 97108087.4

(22) Anmeldetag: 17.05.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 24.05.1996 DE 19620914

(71) Anmelder: TRW Deutschland GmbH  
30890 Barsinghausen (DE)

(72) Erfinder:  
• Berns, Hans, Prof. Dr.-Ing.  
44797 Bochum (DE)

• Escher, Christoph, Dipl.-Ing.  
44789 Bochum (DE)  
• Streich, Wolf-Dietrich, Dipl.-Ing.  
78176 Blumberg (DE)

(74) Vertreter:  
Arendt, Helmut, Dipl.-Ing.  
Patentanwalt  
Bergiusstrasse 2 c  
30655 Hannover (DE)

### (54) Nichtrostender Vergütungsstahl für Ventile in Verbrennungsmotoren

(57) Zur Verbesserung der Korrosion eines stickstofflegierten, nichtrostenden Vergütungsstahls für Ventile in Verbrennungskraftmaschinen wird die nachstehende Zusammensetzung in Gew.% vorgeschlagen:

N 0.3 bis 0.9  
C ≤ 0.4  
Si ≤ 1.5  
Mn ≤ 1  
P ≤ 0.025  
S ≤ 0.025  
Cr 12 bis 18  
Mo ≤ 3  
V ≤ 1  
Nb+Ti ≤ 0.5,

wobei der Anteil des Stickstoffs größer ist als der Anteil des Kohlenstoffs (Gew.% N > Gew.% C). Ein Vergütungsstahl dieser Zusammensetzung verringert nicht nur erheblich die Korrosionsgeschwindigkeit, sondern erhöht auch wesentlich die Duktilität des Stahls, wie Vergleiche ergeben haben.

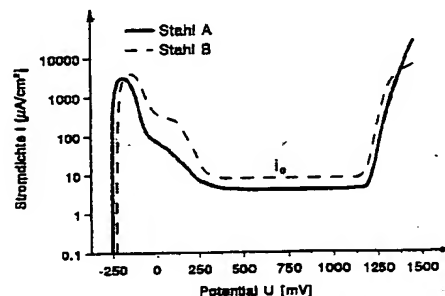


Fig. 2 : Stromdichte-Potential-Kurven in 1-n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20°C

EP 0 810 294 A1

## Beschreibung

Einlaßventile in Verbrennungsmotoren erreichen im Betrieb Temperaturen zwischen 450°C und 550°C. Sie müssen deshalb über eine entsprechende Warmfestigkeit verfügen. In längeren Betriebspausen mit Unterschreitung des Taupunkts bildet sich Kondensat, das eine Naßkorrosion der Ventile verursacht. Deshalb wird in bestimmten Fällen der für Einlaßventile normaler Beanspruchung verwendete Standardstahl X 45 CrSi 9 3 durch den nichtrostenden Stahl X 85 CrMoV 18 2 ersetzt. Ein solcher Fall liegt beispielsweise bei Einlaßventilen für Schiffsdieselmotoren vor. Hier werden die besonders aggressiven Kondensate durch Chloridionen aus der Seeluft angereichert. Es kommt zur Bildung von Korrosionsnarben, von welchen Schwingbrüche besonders dann ausgehen, wenn zur Minimierung des Ventil-sitzverschleißes flache Ventilteller verwendet werden. Bekannt ist, daß Korrosionsnarben die Einleitung von Rissen begünstigen. Deshalb hat es nicht an Bemühungen gefehlt, den Korrosionswiderstand von Stählen zu erhöhen. So wurde ermittelt, daß der Ersatz von Kohlenstoff durch Stickstoff in härtbaren, nichtrostenden Stählen bei vergleichbarer Härbarkeit zu einer signifikanten Erhöhung des Korrosionswiderstandes führt. Beispielsweise beschreibt die DE 39 01 470 einen entsprechenden korrosionsbeständigen martensitischen Kaltarbeitsstahl mit 0,2 bis 0,7 Gew.% Stickstoff, der mit einer Druckfestigkeit um 3.000 MPa für Werkzeuge und Wälzlager verwendet wird. In der DE 42 12 966 wird ein warmfester, korrosionsbeständiger martensitischer Chromstahl mit 0,2 bis 1 Gew.% Stickstoff vorgestellt, der bei Raumtemperatur eine Festigkeit von mindestens 1.800 MPa und bei 500°C eine Warmfestigkeit von mindestens 1.000 MPa besitzt. Ferner bezieht sich die DE 42 31 695 auf einen korrosions- und verschleißbeständigen, pulvermetallurgisch erzeugten Werkzeugstahl mit 1 bis 3,5 Gew.% Stickstoff.

Bekanntlich lassen sich durch die Herstellung über die Pulverstufe die Festigkeit und die Beständigkeit gegen Heißkorrosion verbessern. Insgesamt genügen die bekannten Vergütungsstähle den Anforderungen der Verbrennungsmotoren nicht immer in ausreichendem Maße.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Vermeidung der eingangs genannten Schäden einen weiter verbesserten, nichtrostenden Vergütungsstahl für Ventile in Verbrennungsmotoren zu schaffen. Die Erfindung als Lösung dieser Aufgabe zeichnet sich durch die Merkmale des Anspruchs 1 aus.

Es hat sich gezeigt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit eines nichtrostenden Vergütungsstahls der im Anspruch 1 beschriebenen Zusammensetzung ganz wesentlich verringert wird. Völlig überraschend aber ist, daß der Stickstoffanteil die Duktilität des vergüteten, nichtrostenden Ventilstahls signifikant erhöht, wie ein Vergleich mit einem bekannten Ventilstahl belegt. Die Ursache der höheren Duktilität wird darin gesehen, daß Stickstoff eine höhere Löslichkeit in härtbaren, nichtro-

stenden Stählen hat als Kohlenstoff. Im Stahl mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden die Nitride bei Härtetemperaturen weitgehend im Austenit gelöst, während die Karbide im bekannten Stahl zu einem Teil ungelöst zurückbleiben und in Seigerungs-zonen als grobe eutektische Karbide auftreten.

Ferner sind nach dem Anlassen die ausgeschiedenen Anlaßnitride feiner als die Anlaßkarbide ausgebildet. Die aufgrund der beiden genannten Ursachen erreichte geringere Größe der Nitride im Vergleich zu Karbiden verdoppelt die Duktilität des stickstofflegierten Stahles nach der Erfindung gegenüber der des bekannten kohlenstofflegierten Stahles.

Diese Aussage wird anhand des folgenden Vergleichsbeispiels gemäß Tabelle 1 belegt: Der erfindungsgemäße Ventilstahl A und der bekannte Ventilstahl B werden im vergüteten Zustand miteinander verglichen.

Tabelle 1

	Stahl A	Stahl B
N [Gew.%]	0.66	0.1
C [Gew.%]	0.01	0.81
Si [Gew.%]	0.85	0.35
Mn [Gew.%]	0.33	1.29
P [Gew.%]	0.002	0.02
S [Gew.%]	0.006	0.003
Cr [Gew.%]	15.9	17.9
Mo [Gew.%]	1.97	2.11
V [Gew.%]	0.12	0.45
Härtetemperatur (°C)	1150	1060
Anlaßtemperatur (°C)	660	760
Zugfestigkeit $R_m$ , 20 °C (MPa)	1220	1060

In der Figur 1 sind Ergebnisse aus Zugversuchen in Abhängigkeit von der Prüftemperatur wiedergegeben. Im betrieblichen Temperaturbereich um 500°C liegt die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  beider Stähle gleich hoch. Die Duktilität, ausgedrückt durch die Brucheinschnürung Z, ist für den Stahl A jedoch doppelt so hoch wie für den Stahl B. Das Produkt  $R_{p0,2} \cdot Z$  fällt im gesamten Prüfbereich für den Stahl erfindungsgemäßer Zusammensetzung deutlich höher aus.

Die Korrosionsbeständigkeit der Stähle A und B ist beispielhaft für verdünnte Schwefelsäure bei Raumtemperatur der Figur 2 zu entnehmen. Es zeigt sich, daß die Passivstromdichte  $i_0$  für den Stahl A nur halb so hoch ausfällt wie für den Stahl B, obwohl der Stahl A weniger Chrom enthält. Der Grund liegt in der geringeren Menge von chromreichen Ausscheidungen im Stahl A mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Dazu tragen

der geringere Gehalt von interstitiellen Elementen und der geringere Metallanteil im Nitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  verglichen mit dem entsprechenden Karbid  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  im Stahl B bei.

Vergütete Ventile werden am Schaftende einer Induktionshärtung unterzogen, um den nötigen Widerstand gegen Verschleiß und Einschlagen zu gewährleisten. Die erzielbare Härte ist daher ein wichtiger Werkstoffkennwert. Die Tabelle 2 mit Härtewerten der Stähle A und B im Vergleich zeigt, daß sich nach dem Härten bei beiden Stählen die gleichen Werte einstellen. Durch Anlassen steigt jedoch die Härte des Stahls A deutlich an, während sie im Stahl B abnimmt. Am induktiv gehärteten Schaftende kann danach die Härte nach dem Anlassen bei 450°C um bis zu 8 HRC zugunsten des Stahls A höher eingestellt werden.

das Schaftende nach dem Oberflächenhärten angelassen wird.

Tabelle 2

Härte (HRC)	Stahl A	Stahl B
induktiv gehärtet	53	53
angelassen 200 °C	56	51
angelassen 450 °C	59	51

#### Patentansprüche

1. Verwendung eines stickstofflegierten, nichtrostenden Vergütungsstahls folgender Zusammensetzung in Gew.%:

N 0.3 bis 0.9

C ≤ 0.4

Si ≤ 1.5

Mn ≤ 1

P ≤ 0.025

S ≤ 0.025

Cr 12 bis 18

Mo ≤ 3

V ≤ 1

Nb+Ti ≤ 0.5 ,

wobei der Anteil des Stickstoffs größer ist als der Anteil des Kohlenstoffs (Gew.% N > Gew.% C), als Werkstoff für Ventile in Verbrennungsmotoren.

2. Stahl zur Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Vergüten eingestellte Zugfestigkeit bei Raumtemperatur zwischen 1.000 N/mm<sup>2</sup> und 1.500 N/mm<sup>2</sup> beträgt.
3. Ventil, hergestellt aus einem Stahl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Härte des Schaftendes mindestens 50 HRC beträgt.
4. Verfahren zur Einstellung der Härte eines Ventils nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß

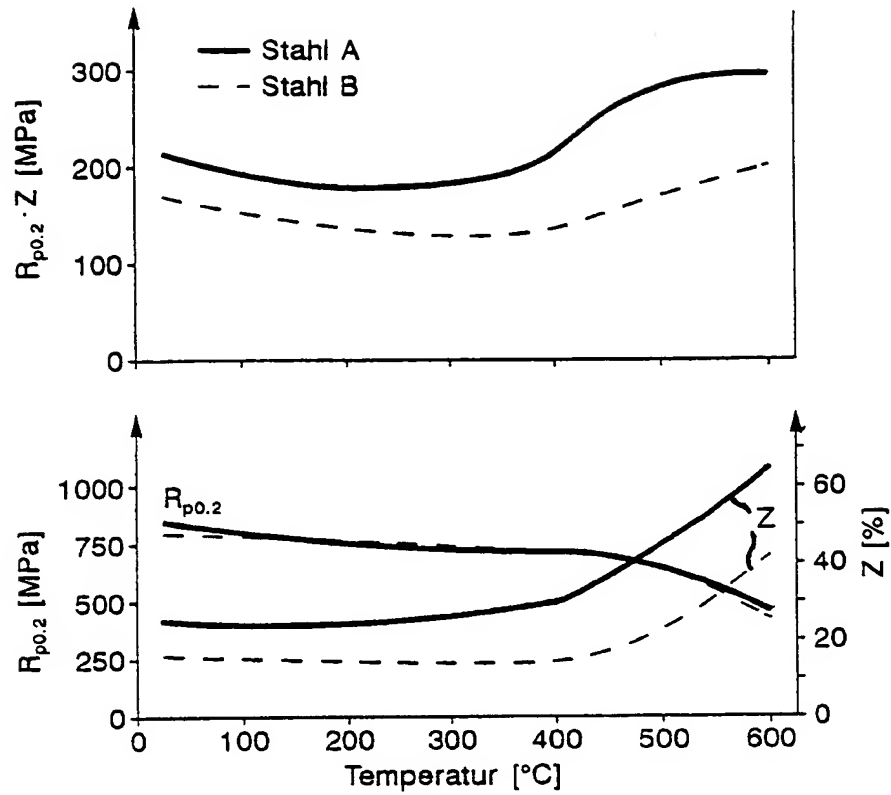


Fig. 1 : Dehngrenze  $R_{p0.2}$  und Brucheinschnürung  $Z$  in Abhängigkeit von der Prüftemperatur

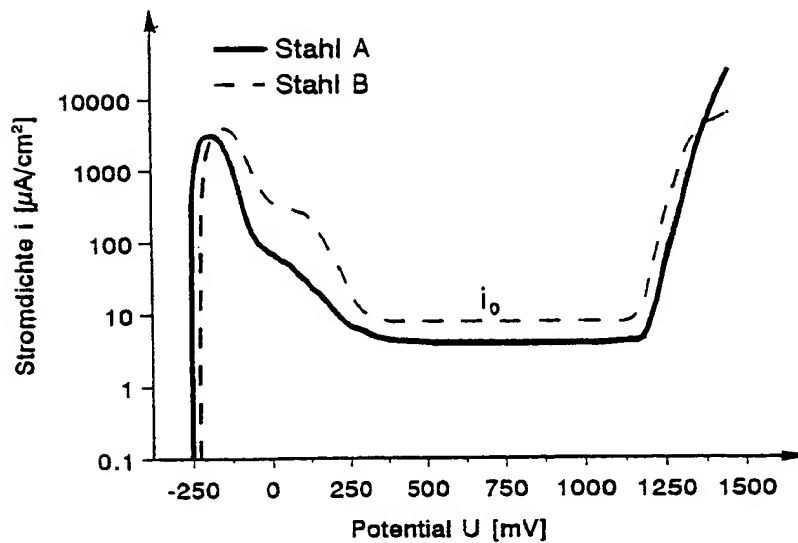


Fig. 2 : Stromdichte-Potential-Kurven in 1-n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20°C



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 8087

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	DE 39 01 470 C (VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE GMBH) 9.August 1990	2	C22C38/18 C22C38/00
A	* Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1	
A	EP 0 511 647 A (NIPPON STEEL CORP ;MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 4.November 1992 * Anspruch 1; Tabellen *	1,2	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9044 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M24, AN 90-332459 XP002040498 & JP 02 240 212 A (KOBE STEEL LTD) , 25.September 1990 * Zusammenfassung *	4	
X	DE 39 06 095 A (KIORITZ CORP) 14.September 1989 * Anspruch 1 *	4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 562 (C-1265), 27.Oktober 1994 & JP 06 200354 A (NIPPON STEEL CORP), 19.Juli 1994, * Zusammenfassung *	1-3	
A	EP 0 411 569 A (HITACHI METALS LTD) 6.Februar 1991	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abgeschlossen am <b>11.September 1997</b>	Prüfer <b>Ashley, G</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04/03)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**